УДК 553.46:550.42:546(571.15)

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ГРЕЙЗЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (КАЛГУТИНСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ)

А.А. Поцелуев, Д.И. Бабкин, А.Г. Талибова*

Томский политехнический университет
*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск
E-mail: poan@ign.tpu.ru

*Изучен изотопный состав углерода графита основной промышленной жилы и околожильных грейзенов Калгутинского редкометалльного месторождения (Горный Алтай). Образование графита связано с выделением углерода в процессе частичного окисления первично восстановленного рудообразующего металлоносного флюида. Содержание $C_{орг}$ в жиле – 0,036 %, в грейзенах – 0,022 %. Углерод характеризуется «легким» изотопным составом, $\delta^{13}C_{орг}$ в жиле –23,9, в грейзенах –25,3 ‰. Выявлена тенденция «утяжеления» элемента вверх по восстанию жилы, что объясняется эволюцией флюида. Установлено закономерное фракционирование изотопов в системе жила – околожильный грейзен. Изотопное фракционирование различно на участках жилы, отличающихся по мощности и содержанию рудных компонентов. Сделан вывод о гомогенности и глубинной природе углерода.*

## Введение

В последние годы получены убедительные геологические данные, показывающие значительное, а в ряде случаев преобладающее влияние ядерно-мантийных процессов на эволюцию, магмо- и рудообразование в пределах крупных континентальных блоков на определенных этапах их развития [1–4]. Одним из объектов, где эти процессы проявились достаточно контрастно, является Калгутинское редкометалльное месторождение (Горный Алтай). В процессе его образования влияние глубинного флюида нарастает и достигает максимума во время формирования минеральных ассоциаций основной стадии минералообразования [5].

Важнейшими агентами глубинного флюида являются различные соединения углерода, в том числе и металлоорганические. При этом остро дискуссионным является вопрос об источнике углерода. В формировании руд многих эндогенных месторождений, локализованных в осадочных и особенно черносланцевых толщах, наряду с «глубинным» активно участвует углерод вмещающих пород. Оценить роль различных источников углерода в процессе рудообразования оказывается чрезвычайно сложно, в том числе и по причине смешения изотопов.

Рудные жилы Калгутинского месторождения локализованы в пределах массива редкометалльных гранитов, прорывающего толщу эффузивов средне-девонского возраста, объединяемых в одноименную вулкано-плутоническую депрессию. Выполненные исследования позволяют рассматривать геологические образования месторождения как продукты развития единой эволюционирующей флюидно-магматической системы [6, 7]. Доказательством этого является близость абсолютного возраста, геохимическая характеристика геологических образований и анализ корреляционных связей геохимических спектров. Таким образом, можно исключить влияние вещества осадочных толщ в пределах доступных глубин на процессы формирования Калгутинского грейзенового месторождения.

В составе редкометалльных жил месторождения выявлены различные формы самородного углерода от аморфных (фулереноподобных) до кристаллических (графит) [8]. В зернах графита фиксируются высокие содержания сидеро- и халькофильных металлов, в том числе Au, Ag, Te, Bi, Hg и др. При этом, распределение благороднометалльной минерализации (Au, Pt, Pd) в рудных жилах согласуется с распределением $C_{орг}$ [9]. Детальными минералого-геохимическими исследованиями установлено, что появление самородных форм углерода и благородных металлов обусловлено особенностями эволюции состава первично восстановленных металлоносных флюидов в условиях частичного окисления в области рудоотложения [10, 11].

Основной целью работы является изучение природы графита по данным исследования изотопов углерода и их фракционирования в жилах и околожильных грейзенах месторождения.

## Методика исследований

Исследования проведены в пределах основной промышленной жилы 87 на трех доступных для изучения штольневых горизонтах 18 (нижний горизонт), 19, 20 (верхний горизонт). Расстояние между горизонтами составляет около 60 м. Опробование выполнено бороздовым способом, отдельно опробовалась жила и околожильные грейзены.

Содержание углерода определялось методом кулонометрического титрования в лаборатории ЛИМА СНИИГГиМС (зав. лаб. Т.Э. Чуйкова). Абсолютная погрешность определения содержания элемента составила 0,01 %.

При проведении изотопных исследований была проведена дополнительная пробоподготовка. В связи с невысоким содержанием органического углерода ($C_{орг}$) принимались дополнительные меры по устранению примесей карбоната, который в небольших количествах встречается в составе поздних минеральных ассоциаций. Пробы (навеска массой 0,1...1,0 г) нагревали в 6 % растворе HCl при температуре 50...80 °C. После чего образцы промывались тридистилированной водой и высушивались.

Изотопный состав $C_{орг}$ определялся в лаборатории геохимии изотопов Института геологии и минералогии СО РАН (зав. лаб. В.А. Пономарчук) на масс-спектрометре MAT 253 фирмы Thermo при давлении $1{,}5{\cdot}10^{-4}$ Па с использованием линии пробоподготовки on-line – ConFloIII + Flash EA в постоянном потоке гелия 90...95 мл/мин. Температура окислительного реактора (реактив – CuO) составляла 900...950 °C, а восстановительного (реактив металлическая медь) – достигала 680 °C. Подача кислорода осуществлялась в течении 3 с при потоке 110 мл/мин.

Контроль точности измерений осуществлялся с применением международных стандартов, значения которых в процессе аналитических работ были следующими: для NBS 222 (нефть) $\delta^{13}C_{VPDB}$=–29,7 ‰, погрешность (при числе образцов $N$=14) 0,08 ‰, а для USGS 24 (графит) $\delta^{13}C_{VPDB}$=–16 ‰, погрешность (при $N$=10) 0,5 ‰.

### Основные результаты

Полученные оценки содержания $C_{орг}$ в жиле, околожильных грейзенах и его изотопные характеристики приведены в табл. 1. Среднее содержание $C_{орг}$ в жиле составляет 0,036±0,006 %, при этом отмечаются значительные вариации концентраций от 0,02 до 0,12 %. Необходимо отметить, что в отдельных концентратах рудных минералов содержание элемента достигает 0,34 %.

Отмечаются закономерные изменения содержания элемента в плоскости жилы (рис. 1). От центральной части нижнего горизонта, где отмечается его максимальная концентрация (0,12 %), содержание элемента стабильно снижается вверх и к флангам жилы. Такой характер распределения свидетельствует о закономерном участии углерода в процессе рудообразования, что было также подтверждено изучением флюидных включений [10]. Обобщенные характеристики по горизонтам показывают, что с глубиной концентрация $C_{орг}$ стабильно возрастает от 0,024 до 0,048 % (табл. 1, рис. 2).

***Таблица 1.*** *Содержание $C_{орг}$ и его изотопная характеристика в жиле 87 и околожильных грейзенах*

| Горизонт | Жила 87 | | | Околожильные грейзены | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Кол-во проб | $C_{орг}$, % | $\delta^{13}C_{ор}$, ‰ | Кол-во проб | $C_{орг}$, % | $\delta^{13}C_{орг}$, ‰ |
| 20 | 5 | 0,024 / 0,02...0,03 | –23,7 / –24,3...–23,1 | 5 | 0,020 / 0,02...0,02 | –25,2 / –25,8...–24,4 |
| 19 | 4 | 0,033 / 0,03...0,04 | –23,9 / –24,1...–23,5 | 4 | 0,025 / 0,02...0,04 | –25,4 / –25,9...–24,9 |
| 18 | 6 | 0,048 / 0,03...0,12 | –24,0 / –25,1...–23,0 | 4 | 0,020 / 0,02...0,02 | –25,4 / –25,7...–24,8 |
| Среднее | 15 | 0,036 / 0,02...0,12 | –23,9 / –25,1...–23,0 | 13 | 0,022 / 0,02...0,04 | –25,3 / –25,9...–24,4 |

*Примечание. Числитель – среднее, знаменатель – минимальное и максимальное содержание.*

В околожильных грейзенах содержание $C_{орг}$ значительно ниже, чем в жиле и составляет 0,022±0,002. Практически во всех пробах содержание элемента соответствует нижнему пределу обнаружения (0,02 %) и только в одной пробе оно составляет 0,04 % (рис. 1). Соответственно можно сделать заключение, что не установлено существенного изменения с глубиной содержания $C_{орг}$ в околожильных грейзенах.

$C_{орг}$ в жиле и околожильных грейзенах Калгутинского месторождения характеризуется «легким» изотопным составом.

Величина $\delta^{13}C_{орг}$ в жиле изменяется в достаточно узком пределе от –25,1 до –23,0 и в среднем составляет –23,9 ‰. Анализ изменения $\delta^{13}C_{орг}$ в плоскости жилы, показывает, что оно имеет мозаичный

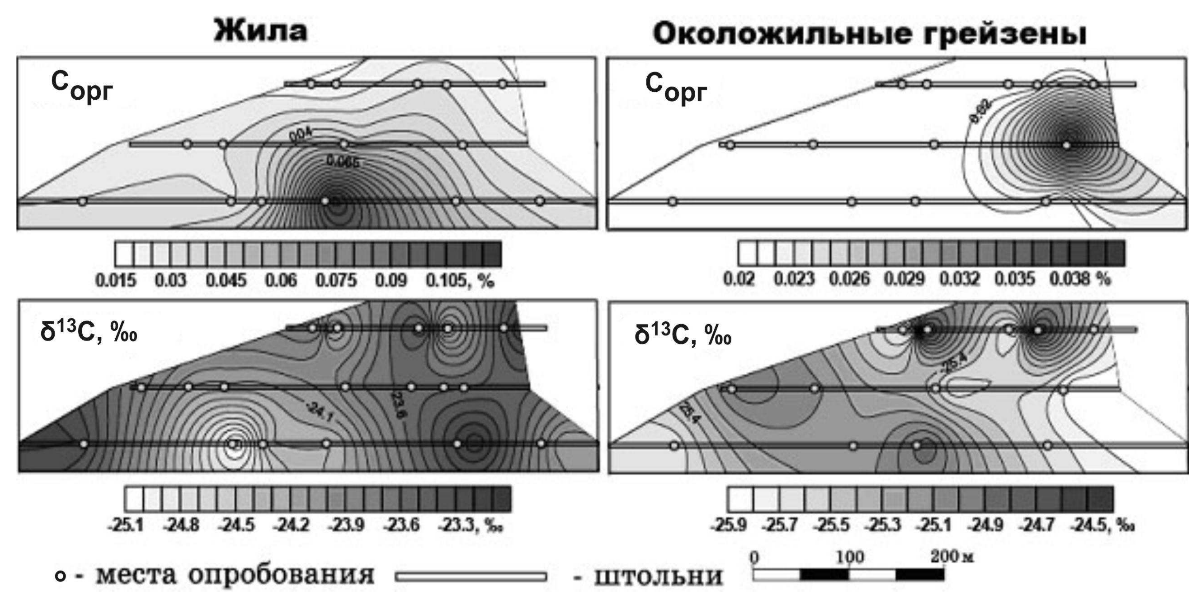



***Рис. 1.*** *Изменение содержания $C_{орг}$ и его изотопного состава в жиле и околожильных грейзенах (проекция на вертикальную плоскость)*

(гнездовый) характер и контрастно отличается от закономерного распределения $С_{орг}$. Намечается устойчивая тенденция «утяжеления» среднего значения $\delta^{13}С_{орг}$ по горизонтам вверх по восстанию жилы от –24,0 до –23,7 ‰ (табл. 1).

В околожильных грейзенах месторождения углерод характеризуется еще более «легким» составом нежели в жилах. Средняя величина $\delta^{13}С_{орг}$ составляет –25,3 ‰ при незначительных колебаниях крайних значений от –25,9 до –24,4 ‰. С глубиной изотопия углерода в грейзенах меняется незначительно, но следует отметить слабое «утяжеление» к верхнему горизонту, подобное тому, что наблюдается в жиле.

Анализ рис. 1 показывает, что в грейзенах в проекции на вертикальную плоскость отмечаются участки (линейные зоны) изменения $\delta^{13}С_{орг}$, при этом характер изменения $\delta^{13}С_{орг}$ на проекции в грейзенах в определенной степени является обратным по отношению к распределению изотопов в жиле. Зависимость в соотношении изотопов углерода в пробах жилы и сопряженных с ними пробах грейзенов наглядно выражена на рис. 2, что подчеркивает связь характера распределения углерода и его изотопов в жиле и околожильных метасоматитах.

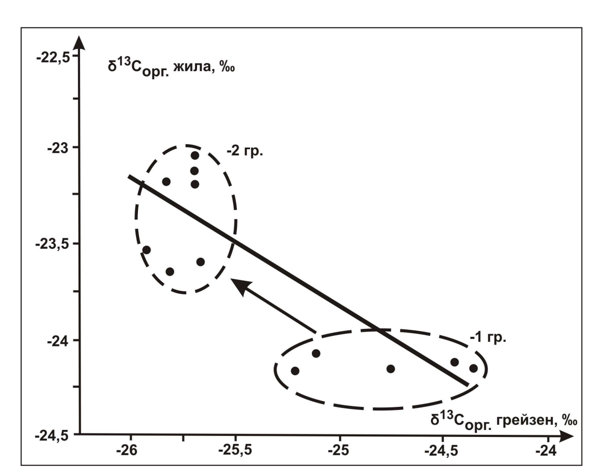



***Рис. 2.*** *График зависимости между изотопными характеристиками $С_{орг}$ в пробах жилы и сопряженных пробах околожильных грейзенов. Стрелкой обозначено направление дифференциации изотопов, остальные пояснения в тексте*

На графике отчетливо выделяется две группы проб. Первая группа характеризуется близкими значениями средних величин $\delta^{13}С_{орг}$, которые составляют в жиле –24,3 ‰, а в грейзенах –24,8 ‰ (табл. 2). Отличие минимально и составляет 0,5 ‰. Во второй группе проб среднее значение $\delta^{13}С_{орг}$ в жиле –23,4, а в грейзенах –25,8 ‰. Разница возросла до 2,4 ‰. При этом, анализируя динамику изменения изотопных характеристик между группами, необходимо подчеркнуть, что «утяжеление» углерода в пробах жил на 0,9 ‰, сопровождается «облегчением» элемента в грейзенах на очень близкую величину – 1,0 ‰.

Параметры жилы и грейзенов по выделенным группам проб существенно отличаются (табл. 2). Первая группа проб характеризует участки жилы большей мощности. Здесь, как в жиле, так и в грейзенах значительно выше содержание основных промышленных компонентов и благородных металлов.

***Таблица 2.*** *Взаимоотношение различных параметров жилы и околожильных грейзенов в двух группах проб, выделенных по изотопным характеристикам*

| Параметры (среднее) | Первая группа проб (5 пар проб) | | Вторая группа проб (7 пар проб) | |
|---|---|---|---|---|
| | Жила | Грейзен | Жила | Грейзен |
| Мощность, м | 0,64 | 0,50 | 0,45 | 0,50 |
| Сорг, % | 0,048 | 0,020 | 0,030 | 0,020 |
| $\delta^{13}С_{орг.}$, ‰ | –24,3 | –24,8 | –23,4 | –25,8 |
| W, % | 1,66 | 1,35 | 0,91 | 0,12 |
| Mo, % | 0,162 | 0,146 | 0,042 | 0, 051 |
| Bi, г/т | 1600 | 180 | 997 | 44 |
| Be, г/т | 405 | 65 | 10 | 9 |
| Au, г/т | 0,021 | 0,028 | 0,014 | 0,016 |
| Ag, г/т | 21,6 | 2,3 | 3,5 | 1,8 |

### Обсуждение результатов

Содержание углерода в жилах и грейзенах Калгутинского месторождения, с одной стороны, соответствует кларку элемента, но, с другой стороны, является относительно высоким по сравнению с кислыми магматическими породами и образованиями глубинного (мантийного) происхождения. Так, в обобщающей работе [12], на большом фактическом материале показано, что в подавляющем числе изученных проб ксенолитов мантии валовое содержание углерода составляет <0,01 %. Таким образом, жилы и грейзены месторождения характеризуются относительно высоким содержанием углерода, что свидетельствует о его активном участии в процессе рудообразования.

Органические формы углерода выявлены во многих магматических образованиях и в продуктах высокотемпературного метасоматоза, вплоть до пегматитовых образований [13]. Именно с процессами графитизации рядом исследователей связывается накопление многих металлов, особенно благородных, которое нередко достигает промышленных масштабов [3, 4, 8, 9, 13–15].

Близкие к данным по Калгутинскому месторождению изотопные параметры углерода отмечаются во многих геологических образованиях, как коровой природы, так и связанных с мантийными процессами. В целом они характерны для восстановленных форм углерода [16].

Анализ большого объема представительных данных по мантийным ксенолитам [12] показывает, что в распределении $\delta^{13}С$ выделяется два интервала с ярко выраженными модальными значениями –5 и –25 ‰. При этом более низкие величины (–25 ‰) характерны для образцов, где углерод присутствует или экстрагирован в форме графита. Проведенное P. Deines исследование изотопии графитов, выделенных из минералов пород «горячих

(*hotspot*)» (Гавайи) и «негорячих (*non-hotspot*)» (Стромболи) точек, показало их «легкий» состав, который в первом случае составляет –29,4 – –25,0 ‰, а во втором –24,6 – –20,2 ‰. В то же время, автор, сравнивая графиты из клинопироксенов и оливинов, делает вывод о том, что на изотопию углерода существенно влияет минеральный состав пород. Близкие изотопные характеристики (–21,96...–26,46 ‰) были получены Э.М. Галимовым с коллегами [17] при изучении графита, рассеянного в силикатной массе пород мантии.

Отмеченная тенденция в изменение изотопии углерода по восстанию жилы объясняется условиями образования графита. Как было показано ранее [10], формирование графита обусловлено поступлением в первично восстановленный флюид ограниченного количества кислорода, в результате чего началось окисление углеводородов и увеличение концентрации воды в системе. Высвобождающийся углерод частично связывался в углекислоту и оставался во флюиде, а частично выделялся в минеральную фазу (графит), что сопровождалось снижением общей концентрации углерода во флюиде. Это можно представить в виде развития неравновесной системы – переход газообразных восстановленных форм углерода (углеводороды) в газообразный оксид и твердый графит по схеме:

$$C_nH_m + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + C\downarrow$$

В этих условиях, в соответствии с известными закономерностями [18] происходит фракционирование изотопов углерода и более легкий изотоп накапливается в соединениях, где элемент находится в более восстановленном состоянии, а более тяжелый накапливается в окисленных формах. Очевидно, что меняется и изотопия оставшихся во флюиде углеводородов, их последующее окисление приводит к выделению несколько более «тяжелого» графита.

Фракционирование изотопов углерода отмечается исследователями в различных процессах, особенно оно велико в случаях присутствия углерода в системе в нескольких формах (оксидная, восстановленная, твердая, газообразная). Так, в работе [17] на примере метасоматически измененных пород мантии показано, что обогащение графита легким изотопом относительно равновесного с ним карбонатного может составить 17...23 ‰. Значительные вариации изотопии углерода отмечаются в золоторудных кварцево-жильных зонах Советского месторождения [20]. Здесь в различных по золотоносности жилах изменение $\delta^{13}C$ углекислоты флюидов достигает 3,2...15,4 ‰, а между метаном и углекислотой флюидов отличие составляет 38,2 ‰.

Относительное обогащение грейзенов Калгутинского месторождения изотопом $^{12}C$ по отношению к $^{13}C$ объясняется его меньшей массой (размерами), соответственно большей подвижностью и лучшей способностью к проникновению в боковые породы в составе флюидов по порам или за счет диффузии.

Установленные отличия в изотопных характеристиках углерода в участках жилы различной мощности находят следующие объяснения. Очевидно, на участках жилы большей мощности был более активный транспорт металлоносных флюидов и соответственно более интенсивное выделение рудной минерализации. В участках жилы меньшей мощности, как это было подчеркнуто ранее [11], в более спокойной обстановке создавались условия «консервации» флюида, что способствовало более выраженному фракционированию изотопов углерода в системе жила – грейзен. Вторая группа проб представляет участки жилы, где на период рудообразования имелись более благоприятные условия (возможно и более длительное время) для выхода «легкого углерода» в боковые породы. Это подчеркивает генетическое единство изотопных характеристик углерода в жилах и грейзенах.

Возможно, подобным образом происходило фракционирование изотопов углерода в углекислотном флюиде при формировании жил Советского золоторудного месторождения [19]. Здесь, также отмечено «утяжеление» углерода (углекислота) в жилах, характеризующихся более высокой золотоносностью.

Таким образом, результаты исследования содержания и изотопных характеристик углерода указывают на общий источник элемента и единую природу графита в жилах и околожильных грейзенах Калгутинского месторождения. Эти данные в совокупности с полученной минералого-геохимической информацией [5, 8–11] подтверждают ранее сделанный вывод о глубинном источнике рудообразующих металлоносных флюидов.

### Выводы

В процессе выполненных исследований:

- установлено, что углерод характеризуется «легким» изотопным составом, $\delta^{13}C_{орг}$ составляет в жиле –23,9, в грейзенах –25,3 ‰;
- выявлена тенденция «утяжеления» состава углерода вверх по восстанию жилы;
- отмечается закономерное фракционирование изотопов в системе жила – околожильный грейзен, выражающееся в избирательном накоплении $C^{12}$ в грейзенах при соответствующем уменьшении его содержания в жиле. Изотопное фракционирование различно на участках жилы, отличающихся по мощности и содержанию рудных компонентов;
- показано, что данные по геохимии и изотопии углерода в жилах и грейзенах Калгутинского редкометалльного месторождения свидетельствуют о его едином источнике и подтверждают ранее сделанный вывод о его глубинной природе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-05-64356), Министерства образования и науки (грант РНП.2.1.1.702 целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2006–2008 гг.».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрецов Н.Л. Пермо-триасовые магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплюма // Доклады РАН. – 1997. – Т. 354. – № 2. – С. 220–223.
2. Добрецов Н.Л. Мантийные плюмы и их роль в формировании анорогенных гранитоидов // Геология и геофизика. – 2003. – Т. 44. – № 12. – С. 1243–1261.
3. Летников Ф.А., Дорогокупец П.И. К вопросу о роли сверхглубинных флюидных систем земного ядра в эндогенных геологических процессах // Доклады РАН. – 2001. – Т. 378. – № 4. – С. 535–537.
4. Летников Ф.А. Магмообразующие флюидные системы континентальной литосферы // Геология и геофизика. – 2003. – Т. 44. – № 12. – С. 1262–1269.
5. Поцелуев А.А. Калгутинская флюидно-магматическая система: признаки глубинности и воздействия мантийного плюма / Петрология магматических и метаморфических комплексов: Матер. Всеросс. научной конф. – Вып. 4. – Томск: ЦНТИ, 2004. – С. 156–160.
6. Анникова И.Ю. Главные этапы рудообразования и их связь с магматизмом на Калгутинском редкометалльно-молибденовольфрамовом месторождении (Горный Алтай) // Актуальные вопросы геологии и минерагении юга Сибири: Матер. научн.-практ. конф. – 31 окт.–2 нояб. 2001 г., пос. Елань, Кемеровской обл. – Новосибирск: Изд-во ИГиЛ СО РАН, 2001. – С. 202–208.
7. Поцелуев А.А., Котегов В.И. Калгутинская флюидно-магматическая система (Горный Алтай): геохимическая эволюция и корреляции // Современные проблемы формационного анализа, петрология и рудоносность магматических образований: Тез. докл. Всерос. совещ. – г. Новосибирск, 16–19 апр. 2003 г. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – С. 268–269.
8. Поцелуев А.А., Котегов В.И., Акимцев В.А. Графиты Калгутинского редкометалльного грейзенового месторождения (Горный Алтай) // Доклады РАН. – 2004. – Т. 399. – № 2. – С. 241–244.
9. Поцелуев А.А., Котегов В.И., Рихванов Л.П. и др. Благородные металлы в Калгутинском редкометалльном месторождении (Горный Алтай) // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 5. – С. 36–42.
10. Поцелуев А.А., Бабкин Д.И., Котегов В.И. Состав и закономерности распределения газов в кварцах Калгутинского редкометалльного месторождения // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 36–43.
11. Поцелуев А.А., Бабкин Д.И., Козьменко О.А. Металлы во флюидных включениях грейзеновых месторождений (Калгутинское месторождение) // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 26–32.
12. Deines P. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths // Earth-Sci. – 2002. – Rev. 58. – P. 247–278.
13. Савельева В.Б., Зырянов А.С., Данилова Ю.В. и др. Графитсодержащие метасоматиты и пегматиты Главного Саянского разлома // Доклады РАН. – 2002. – Т. 383. – № 5. – С. 680–683.
14. Банникова Л.А. Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. – М.: Наука, 1990. – 207 с.
15. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. – М.: Наука, 1983. – 288 с.
16. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.
17. Галимов Э.М., Соловьева Л.В., Беломестных А.В. Изотопный состав углерода метасоматически измененных пород мантии // Геохимия. – 1989. – № 4. – С. 508–515.
18. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. – М.: Мир, 1983. – 200 с.
19. Томиленко А.А., Гибшер Н.А. Термобарогеохимические и изотопные признаки золотоносности кварцево-жильных зон Советского месторождения, Енисейский кряж, Россия // Актуальные проблемы рудообразования и металлогении: Тез. докл. Междунар. совещ. – г. Новосибирск, 10–12 апр., 2006 г. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – С. 221–222.

*Поступила 25.09.2006 г.*

УДК 552.5:551.862.1